

Rec'd PCT/PTO 24 AUG 2004

日 本 国 特 許 庁

PCT/JP03/03082

JAPAN PATENT OFFICE

14.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-097400

[ST.10/C]:

[JP2002-097400]

出 願 人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

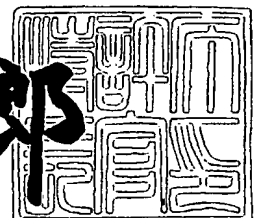
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029373

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03857

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 39/20
B32B 3/12
C04B 38/00
F01N 3/02

【発明の名称】 多孔質ハニカムフィルター

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 野口 康

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 西 英明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 末信 宏之

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質ハニカムフィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コーディエライトを主成分とし、気孔率 55～75%、平均気孔径 15～35 μm の多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備えるハニカムフィルターであって、

該隔壁の気孔が、下記条件式 (1) に示す気孔分布を有することを特徴とする多孔質ハニカムフィルター。

【数 1】

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

「上記条件式 (1) 中、 L_r は、下記数式 (2) により求められる平均展開長さ比を意味する。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc とした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

【数 2】

$$L_r = L_o / 4 \quad (2)$$

「上記数式 (2) 中、 L_o は、表面粗さ測定機を用い、隔壁表面の任意の 10 箇所について隔壁表面に沿って 4 mm (隔壁表面に開口した気孔の存在を無視した直線長さ) 触針して求めた平均展開長さ (隔壁表面に開口した気孔の表面を含めた長さの平均値) を意味し、 L_r は、平均展開長さ比を意味する。」

【請求項 2】 前記隔壁の気孔が、隔壁厚さ方向に、下記条件式 (3) に示す断層気孔分布を有する請求項 1 に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【数 3】

$$X < -33 \times P / 100 + 28 \quad (3)$$

「上記条件式 (3) 中、 X は、下記数式 (4) 及び (5) から求められる一次成分振幅スペクトル (F) と、二次成分振幅スペクトル (S) との平均値である。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc とした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

【数 4】

$$F = \sqrt{X_{SRe}(1)^2 + X_{SIIm}(1)^2} \quad (4)$$

「上記数式（４）中、Fは、下記変換式（６）において、 $k=1$ とした際の一次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SRe}(1)$ 、及び $X_{SIIm}(1)$ は、下記変換式（６）において、 $k=1$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

【数 5】

$$S = \sqrt{X_{SRe}(2)^2 + X_{SIIm}(2)^2} \quad (5)$$

「上記数式（５）中、Sは、下記変換式（６）において、 $k=2$ とした際の二次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SRe}(2)$ 、及び $X_{SIIm}(2)$ は、下記変換式（６）において、 $k=2$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

【数 6】

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left(\cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad (6)$$

「上記変換式（６）中、 $X_s(k)$ は離散フーリエ変換を表わし、 k は次数を表わす。また、 n は、 $0 \sim 255$ の整数であり、隔壁断面を隔壁最表面部（ $n=0$ ）から厚さ方向へ順に 256 分割した際の分割位置を表わす。また、 $X(n)$ は、分割位置 $n \sim n+1$ までの隔壁断面領域で気孔部分が占める面積比率を表わす。」

【請求項 3】 前記ハニカムフィルターの隔壁が、 $350 \mu m$ 以下の隔壁厚さである請求項 1 又は 2 に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【請求項 4】 ハニカムフィルターの $40 \sim 800^\circ C$ における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の多孔質ハニカムフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質ハニカムフィルター及びその製造

方法に関する。より詳しくは、隔壁の気孔分布を制御することにより、効果的に捕集時間の長期化、捕集効率の向上、及び圧力損失の低減を達成し、延いては、フィルター再生時における溶損を防止し、かつアイソスタティック強度を向上する多孔質ハニカムフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス中の微粒子を除去する装置として、多孔質ハニカムフィルターが用いられている。

【0003】 当該多孔質ハニカムフィルターは、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造を有するものであり、排ガス流入側端面から流入した排ガスを、強制的に各貫通孔間の多孔質の隔壁を通過させ、隔壁が有する複数の気孔に、排ガス中のスートを捕集、除去して排ガスの浄化を行うものである。

【0004】 ところで、当該多孔質ハニカムフィルターにあっては、その使用目的から、当然に、高い捕集効率を求められる。また、ディーゼルエンジン等の燃焼機関に対する低燃費化及び高出力化の強い要請から、当該燃焼機関に設置される多孔質ハニカムフィルターにあっては、圧力損失の低減化が求められている。

【0005】 更に、多孔質ハニカムフィルターは、使用により隔壁表面に開口する気孔に一定以上のスートが堆積すると、急激に圧力損失が増大するため、通常、一定時間使用後に高温で燃焼してスートを焼失させる再生工程が行われるが、この再生工程が高頻度で行われると多孔質ハニカムフィルターの劣化が促進されるため、捕集時間を長く、再生工程回数の低減化が求められている。

【0006】 更にまた、多孔質ハニカムフィルターは、大きな振動を継続的に受けるエンジンの近傍に設置されることから、金属ケース内に強固に把持する必要がある、当該フィルター全体について高いアイソスタティック強度が要求される。

【0007】 また、多孔質ハニカムフィルターは、フィルター再生時に極めて高温化に曝されるため、当該フィルター再生による隔壁の溶損を防止するには、フィルター全体について一定以上の熱容量を有することが好ましく、スートを燃

焼させ、当該フィルターを再生する際に隔壁の溶損を引き起こさない最大のスー
ト量（スート限界再生量）が大きいことが望まれる。

【0008】 従来、このような要請に応じるべく、隔壁の気孔分布を様々な
範囲で制御したハニカムフィルター等が開示されている。

【0009】 例えば、特許第2726616号公報には、隔壁表面に開口する
気孔の比表面積 ($M \text{ m}^2 / \text{g}$) と、そのフィルター表面における表面粗さ ($N \mu$
 m) とを、 $1000M + 85N \geq 530$ に制御したハニカムフィルターが開示さ
れている。

【0010】 しかし、このハニカムフィルターは、シリカ、タルク等のセラミ
ックス原料の粒径を制御したセラミックス原料を用いて製造されるものであり、
気孔率が最大でも60%程度であった（同号公報）。

【0011】 また、このハニカムフィルターは、隔壁全体の気孔率と隔壁表面
に開口する気孔の比率以外の隔壁内部における気孔の分布については、何ら考慮
するものではなく、捕集時間の長期化、捕集効率の向上、及び圧力損失の低減と
いった要請を十分に満足し得るものではなかった。

【0012】 これに対して、コーディエライト化原料に、造孔剤として、有機
発泡剤と、カーボンとを添加した原料を用いて、隔壁表面の気孔を、 $40 \sim 100$
 μm の大孔に対して、 $5 \sim 40 \mu \text{m}$ の小孔の数を5～40倍としたコーディエ
ライトハニカム構造体（特開平9-77573号公報）が提案されている。

【0013】 しかし、このハニカム構造体も、隔壁全体の気孔率に対する隔壁
表面に開口する気孔の比率については何ら考慮するものではなかった。また、こ
のハニカム構造体では、造孔材として、最初は密な粒子で、加熱により中空化す
る有機発泡剤を用いて製造されていた。このため、押出し成形直後に隔壁表面に
開口する有機発泡剤は少なく、その後の乾燥工程等でバインダーが熱でゲル化し
成形体が硬化すると、 100°C 以下の比較的低温で発泡するものでも、隔壁表面
を突き破るほど大きく膨張するまでには至らず、隔壁表面に開口する気孔が少な
いのが現状であった。

【0014】 この結果、このハニカム構造体では、隔壁の厚さ方向における気
孔分布に偏りを有し、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減

といった要請を十分に満足し得るものではなかった。また、この問題を解決すべく、隔壁全体の更なる高気孔率化を図ると、アイソスタティック強度の低下や熱容量低下によるフィルター再生時における局所的な隔壁の溶損を生じるという問題があった。

【0015】 また、PMMA、PET等の非発泡系の造孔剤を用いて製造したハニカム構造体でも、上記同様、隔壁表面に開口する気孔は少ないのが現状であり、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減といった要請を十分に満足し得るものではなく、隔壁全体の更なる高気孔率化を図った場合には、アイソスタティック強度の低下や熱容量低下によるフィルター再生時における局所的な隔壁の溶損を生じるという問題があった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、スート等の捕集効率の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上することができる多孔質ハニカムフィルターを提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決すべく鋭意研究した結果、発泡済みの発泡樹脂を添加した坯土を用いてハニカムフィルターを製造したところ、高気孔率で、しかも隔壁表面に開口する気孔が多数形成され、隔壁展開長さ比が全体の気孔率に対して特定値以上となる気孔分布のハニカムフィルターが得られ、当該ハニカムフィルターによれば、上述した従来の課題を解決し得るという知見に至り、本発明を完成した。

【0018】 即ち、本発明によれば、コーディエライトを主成分とし、気孔率55～75%、平均気孔径15～35 μ mの多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備えるハニカムフィルターであって、当該隔壁の気孔が、下記条件式(1)(以下、単に「条件式(1)」ということがある。)に示す気孔分布を有することを特徴とする多孔質ハニカムフィルターが提供される。

【0019】

【数 7】

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

【0020】 「上記条件式(1)中、 L_r は、下記数式(2) (以下、単に「数式(2)」ということがある。)により求められる平均展開長さ比を意味する。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc とした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

【0021】

【数 8】

$$L_r = L_o / 4 \quad (2)$$

【0022】 「上記数式(2)中、 L_o は、表面粗さ測定機を用い、隔壁表面の任意の10箇所について隔壁表面に沿って4mm (隔壁表面に開口した気孔の存在を無視した直線長さ) 触針して求めた平均展開長さ (隔壁表面に開口した気孔の表面を含めた長さの平均値) を意味し、 L_r は、平均展開長さ比を意味する。」

【0023】 また、本発明においては、更に、当該隔壁の気孔が、隔壁厚さ方向に、下記条件式(3) (以下、単に「条件式(3)」ということがある。)に示す断層気孔分布を有するものが好ましい。

【0024】

【数 9】

$$X < -3.3 \times P / 100 + 2.8 \quad (3)$$

【0025】 「上記条件式(3)中、 X は、下記数式(4)及び(5) (以下、それぞれ「数式(4)」、「数式(5)」ということがある。)から求められる一次成分振幅スペクトル(F)と、二次成分振幅スペクトル(S)の平均値である。また、 P は、前記条件式(1)の場合と同様にして求められる気孔率を意味する。」

【0026】

【数10】

$$F = \sqrt{X_{SRe}(1)^2 + X_{SIIm}(1)^2} \quad (4)$$

【0027】 「上記数式(4)中、Fは、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の一次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SRe}(1)$ 、及び $X_{SIIm}(1)$ は、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

【0028】

【数11】

$$S = \sqrt{X_{SRe}(2)^2 + X_{SIIm}(2)^2} \quad (5)$$

【0029】 「上記数式(5)中、Sは、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の二次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SRe}(2)$ 、及び $X_{SIIm}(2)$ は、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

【0030】

【数12】

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left(\cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad (6)$$

【0031】 「上記変換式(6)中、 $X_s(k)$ は離散フーリエ変換を表わし、 k は次数を表わす。また、 n は、 $0 \sim 255$ の整数であり、隔壁断面を隔壁最表面部($n=0$)から厚さ方向へ順に256分割した際の分割位置を表わす。また、 $X(n)$ は、分割位置 $n \sim n+1$ までの隔壁断面領域で気孔部分が占める面積比率を表わす。」

【0032】 本発明においては、隔壁の厚さを $350 \mu m$ 以下とすることが好ましい。また、ハニカムフィルター全体について、 $40 \sim 800^\circ C$ における熱膨張係数を、 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 以下とすることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

【0034】 本発明の多孔質ハニカムフィルターは、コーディエライトを主成分とし、特定の気孔率及び平均気孔径の気孔を有し、更に各隔壁表面の展開長さ比と気孔率とが特定の条件式を満たす気孔率分布を有するものである。以下、具体的に説明する。

【0035】 本発明において、隔壁の主成分たるコーディエライトは、配向、無配向、 α 結晶質、 β 結晶質等のいずれでもよい。また、コーディエライト以外の成分として、例えば、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、又はチタニア等を1種単独又は2種以上含有するものであってもよい。

【0036】 また、本発明においては、ハニカムフィルターの隔壁が、気孔率55～75%、より好ましくは気孔率65～75%の高気孔率セラミックスで構成される。

【0037】 気孔率が55%未満であると、隔壁における排ガスに対する透過抵抗が大きすぎるため、後述するように気孔分布を制御しても実用上支障のない程度まで圧力損失を低減することが困難となる。一方、気孔率が75%を超えると、アイソスタティック強度が低くなり、ケースへの把持の際に破損を生じ易くなる。

【0038】 また、本発明においては、この多孔質セラミックスの隔壁に存在する気孔が、平均気孔径15～35 μ mのものである。

【0039】 平均気孔径が15 μ m未満であると、捕集効率は高くなるものの、初期圧損が大きくなる。一方、平均気孔径が35 μ mを超えると、後述の如く気孔分布を制御しても、実用上要求される捕集効率を確保することが困難となる。また、隔壁内部にスートが堆積し易く、再生処理の際に隔壁内部にスートが燃え残り易いため、再生処理後であっても、スート堆積圧損が低くない場合がある。

【0040】 本発明のハニカムフィルターは、更に、各隔壁表面の展開長さ比が隔壁全体の気孔率に対して特定の数値以上となる気孔分布、具体的には、前記条件式(1)の条件を満たす気孔分布を有している。

【0041】 これにより、全気孔中、実質的に有用なスート堆積許容容積が大きくなるため、効果的に捕集効率を向上し、かつ捕集時間を長くすることができる。また、隔壁全体の気孔率に対する隔壁表面に開口する気孔の割合が多いため、効果的に圧力損失を低減することができる。また、以上のことから明らかなように、ある程度隔壁全体の気孔率を低くしても、捕集効率、捕集時間、及び圧力損失について十分な特性を得ることが可能であり、延いてはアイソスタティック強度やスート限界再生量を増大させることができる。

【0042】 本発明の多孔質ハニカムフィルターにおける隔壁は、更に、厚さ方向の断層気孔分布が、前記条件式(3)に示す気孔分布を有しているものが、フィルター再生時の隔壁溶損、アイソスタティック強度、捕集効率、圧力損失、及び捕集時間といったハニカムフィルターに求められる諸特性を総合的に更に向上させることができる点で好ましい。

【0043】 即ち、前記条件式(3)の条件を満たすハニカムフィルターは、断層気孔率分布の変動が小さく隔壁の存在する気孔が、隔壁内部に偏在せずに均一に分布しており、従って、隔壁内部に殆どスートが堆積せず、フィルター再生後に残存するスート量も少ないため、スート堆積圧損を更に小さくすることができる。また、前記条件式(3)の条件を満たすハニカムフィルターは、隔壁各部で局所的にアイソスタティック強度の低下や、熱容量の減少によるスート限界再生量の低下を招くことはないため、これらの特性を満足させながら、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減をより高レベルで達成することができる。

【0044】 ここで、前記変換式(6)中に示す隔壁厚さ方向における断層気孔率分布は、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定することができる。具体的には、まず、ハニカム構造体の隔壁断面を倍率100倍で観察し、その画像データを画像解析ソフトで2値化処理し、黒色部を気孔部分、白色部をハニカム基材部分とする。そして、図1に示すように、隔壁長さ方向に1mmの幅で、断面を隔壁厚さ方向に256分割し、分割された各断層面領域毎に気孔部分が占める面積の比率を算出して求める。図2に、このようにして求めた断層気孔率分布 $X(n)$ の一例を、図3に、図2に示す断層気孔率分布 $X(n)$ を各級数でフーリエ

変換した結果を示す。

【0045】 本発明においては、ハニカムフィルターの隔壁厚さ、セル形状、セルピッチ等、隔壁が有する気孔の各種条件以外の点については特に制限はなく、用途等に応じて好適な設計とすればよい。もっとも、本発明のハニカムフィルターでは、所望のフィルター機能を確保するため、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互い違いに目封じした構造とすることが好ましい。

【0046】 また、本発明においては、隔壁全体について均一な気孔分布を有し、前述したように、ある程度低気孔率化も可能であることから、隔壁をより薄くしても隔壁の溶損を防止し、所望のアイソスタティック強度を確保することができる。従って、隔壁厚さを $350\mu\text{m}$ 以下とすることで圧力損失がより小さな多孔質ハニカムフィルターとすることが好ましい。

【0047】 また、本発明のハニカムフィルターは、隔壁表面付近の気孔を形成する手段として、コーディエライト化反応を阻害しない発泡済みの発泡樹脂を用いることで、 $40\sim 800^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が $1.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができ、高温使用時における耐熱衝撃性を向上させることができる。

【0048】 本発明において、上述した気孔分布とする方法としては、コーディエライト化原料に、造孔剤として、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂を添加、混練した坯土を用いて製造する方法が好ましい。

【0049】 当初から中空の発泡済みの発泡樹脂を添加した坯土を用いると、当該坯土の押出し成形直後、押圧力から解放された発泡済みの発泡樹脂が、隔壁内で膨張するため、隔壁表面近くに存在するものは、隔壁表面からはみ出して膨張し、最終的にはその外壁が破裂して隔壁表面に開口する気孔が多数形成されることとなる。また、乾燥前の状態で、既に多数の気孔が形成されていると同様の状態であるため、その後の乾燥工程等でバインダーのゲル化によりハニカム成形体が硬化しても、それによって隔壁表面に開口する気孔の数が低減することはない。

【0050】 もっとも、本発明においては、タルク、シリカ等のセラミックス原料について粒径を制御して、得られるフィルターの気孔率及び平均気孔径を制

御する方法を組合わせることもできる。

【0051】 但し、用いる粒径が大きすぎる場合には、発泡済みの発泡樹脂を併用しても、所望の気孔分布とすることが困難となるので、タルクであれば、粒径 $50\mu\text{m}$ 以下のもの、シリカであれば、粒径 $100\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。

【0052】 また、本発明においては、造孔剤として、例えば、カーボン、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等の他の材料を含有させてもよい。中でも、グラファイト等のカーボンは、バインダーや発泡樹脂が酸化分解して発熱を引き起こす温度域と異なる温度域で燃焼するため、焼成切れを発生させにくい点で好ましい。

【0053】 また、発泡済みの発泡樹脂を造孔剤として単独で用いられる場合には、コーディエライト化原料 100 質量部に対して発泡済みの発泡樹脂を 0.5 ～ 5 質量部含有させることが好ましく、1 ～ 3.5 質量部含有させることがより好ましい。

【0054】 発泡済みの発泡樹脂の含有量が 0.5 質量部未満であると、気孔率が 55 % 未満となり得られるハニカムフィルターの圧力損失が大きくなる。一方、発泡済みの発泡樹脂の含有量が 5 質量部を超えると、気孔率が 75 % より大きくなり、得られるハニカムフィルターのアイソスタティック強度及び熱容量が低下して実用に耐え難くなる。

【0055】 更に、グラファイト等のカーボンと発泡済みの発泡樹脂を併用する場合には、同様の点から、コーディエライト化原料 100 重量部に対して、カーボンを 5 ～ 25 重量部、発泡済みの発泡樹脂を 0.5 ～ 3 重量部含有させることが好ましく、カーボンを 5 ～ 15 重量部、発泡済みの発泡樹脂を 1 ～ 3 重量部含有させることがより好ましい。

【0056】 本発明においては、通常、この他の添加剤として、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、若しくはポリビニルアルコール等のバインダー、又はエチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等の分散剤等を含有させることが好ましい。なお、本発明においては、乾燥工程における

バインダーのゲル化によって成形体が硬化しても、気孔分布の偏りが生じないことは前述した通りである。

【0057】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0058】

1. 評価方法

後述する実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターについて以下に示す方法で評価を行った。

【0059】

(1) 気孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで測定した。

【0060】

(2) 気孔率

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc として、当該全気孔容積から、気孔率を計算した。

【0061】

(3) 平均展開長さ比

テーラーホブソン社製の FTS-S4C 型表面粗さ測定機を用いて、任意に選択した 10 箇所の隔壁表面で、 $2 \mu\text{mR}$ の触針先端を隔壁表面に沿って、隔壁表面の直線長さ（開口した気孔の存在を無視した長さ）で 4 mm 接触させ、当該直線長さに対応する展開長さ（開口した気孔の内面を考慮した長さ）を測定した。次いで、10 箇所の隔壁表面における展開長さの平均値 (L_o) を求め、この平均展開長さ (L_o) を直線長さの 4 で除して平均展開長さ比 (L_r) を求めた。また、単位気孔率当たりの平均展開長さ比は、この平均展開長さ比を、前述した方法で求めた隔壁全体の気孔率で除して求めた。

【0062】

(4) 断層気孔率の均一性（一次成分振幅スペクトル (S) と二次成分振幅スペ

クトル (F) の平均値 (X))

図 1 に示すように、ハニカム構造体の隔壁断面を、隔壁長さ方向に 1 mm の範囲で SEM で撮影し、その画像データを画像解析ソフトで 2 値化処理し、黒色部を気孔部分、白色部をハニカム基材部分とした。その後、300 μ m の隔壁を厚さ方向に 256 分割し、分割された各領域 ($n \sim n+1$) における気孔部分の面積比率を図 2 に示すように隔壁表面から順に算出した。次いで、隔壁厚さ方向における気孔部分の面積比率の変化をフーリエ解析して、周波数 (n) = 1, 2 の波として各波の振幅スペクトルを求め、それぞれ一次成分振幅スペクトル (S)、及び二次成分振幅スペクトル (F) とした。最後に、これらの数値の平均値 (X) を求め、断層気孔率の均一性を評価した。

【0063】

(5) 捕集効率

スートジェネレーターによりスートを発生させた排ガスを、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターに、一定時間 (2 分) 通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれるスートを濾紙で捕集し、スートの重量 (W^1) を測定した。また、同じ時間、スートを発生させた排ガスを、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、スートの重量 (W^2) を測定した。次いで、得られた各重量 (W^1) (W^2) を以下に示す式 (7) に代入して捕集効率を求めた。

【0064】

【数 13】

$$(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \quad (7)$$

【0065】

(6) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカムフィルターの両端面に、内径 ϕ 130 mm のリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカムフィルターの ϕ 130 mm の範囲内に流入し、10 g のスートを捕集させた。次いで、ハニカムフィルターがスートを捕集した状態で、2.27 Nm^3/min の空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

【0066】

2. 実施例、及び比較例

(実施例1)

表1に示す平均粒径及び粒径分布のタルクB（平均粒径： $45\mu\text{m}$ ）、カオリン（ $10\mu\text{m}$ ）、アルミナ（平均粒径： $5\mu\text{m}$ ）、水酸化アルミニウム（平均粒径： $3\mu\text{m}$ ）、及び溶融シリカB（平均粒径： $40\mu\text{m}$ ）を、表2に示すように、タルクB40質量%、カオリン20質量%、アルミナ14質量%、水酸化アルミニウム16質量%、溶融シリカB10質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調製した。

【0067】 次いで、表2に示すように、このコーディエライト化原料100質量部に対して、アクリロニトリル、メチルメタクリレート共重合体からなる発泡済みの発泡樹脂を2質量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース4質量部、ラウリン酸カリ石鹼0.5質量部、水30質量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンダー状の坯土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

【0068】 次いで、得られた成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

【0069】 次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開口する両端面で互い違いに目封じした。

【0070】 最後に、 1420°C 、4時間、焼成して、サイズ： $\phi 144\text{mm} \times L 152\text{mm}$ 、隔壁厚さ： $300\mu\text{m}$ 、セル数： $300\text{セル}/\text{inch}^2$ のハニカムフィルターを得た。

【0071】

(実施例2～10、及び比較例1～9)

実施例1において、表1及び表2に示す組成のコーディエライト化原料及び造孔剤を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカムフィルターを得た。

【0072】

3. 評価

表2、3に示すように造孔剤として発泡済みの発泡樹脂を、2～3.5質量部添加した実施例1～10のハニカムフィルターでは、隔壁の平均気孔径が、16.0～34.6 μm 、気孔率が55.5～72.0%であった。また、いずれの実施例でも、得られたハニカムフィルターの気孔分布が、図4及び5に示すように、前記条件式(1)及び(3)の条件を満たしていた。また、比較的粗いタルク、シリカ原料を用いた実施例1及び7のハニカムフィルターでも、これら関係式の条件を満たしており、発泡済みの発泡樹脂が成形直後に隔壁内で膨張するためと推察された。

【0073】 これに対し、造孔剤としてグラファイト、PET、及びPMMAを用いて製造した比較例1～4、6のハニカムフィルターでは、気孔が内部に偏在し、図4及び5に示すように、前記条件式(1)及び(3)のいずれの条件も満たさなかった。

【0074】 このため、図5に示すように、各実施例のハニカムフィルターでは、各比較例の同程度の気孔率を有するハニカムフィルターに比べ、一次成分振幅スペクトルと二次成分振幅スペクトルの平均値(X)が小さく、同気孔率のハニカムフィルターの特性を比較すると、表3に示すように、各実施例のハニカムフィルターの方が、各比較例のハニカムフィルターよりも、捕集効率が高く、捕集圧損が低かった。また、図6に示すように、各ハニカムフィルターを通じて、一次成分振幅スペクトルと二次成分振幅スペクトルの平均値(X)が小さい程、スート捕集圧損が小さくなる傾向が認められた。

【0075】 他方、非常に粗いシリカ原料を用いた比較例5のハニカムフィルターでは、シリカ粒子の一部が隔壁表面に現れて気孔を形成したため、前記条件式(1)の条件を満たしたが、平均気孔径が35 μm 以上であり、かつ前記条件式(3)の条件は満たさなかった。このため、このハニカムフィルターでは、捕集効率が65%と非常に低くなり、スート捕集圧損も非常に大きくなった。

【0076】 また、80℃以上で発泡する未発泡の発泡樹脂を用いて製造した比較例7のハニカムフィルターでは、前記条件式(1)及び(3)のいずれの条件も満たさず、しかも気孔率が44.4%と非常に低かったため、スート捕集圧損が非常に大きくなった。これは、乾燥工程でバインダーのゲル化により成形体

が硬化し、未発泡の発泡樹脂が成形体内で膨張するのを妨げられたためと考えられた。

【0077】 また、グラファイト10重量部と、発泡済みの発泡樹脂3.5重量部とを併用して製造した比較例8のハニカムフィルターでは、気孔率が75%以上となり、アイソスタティック強度が非常に小さくなったため、スート捕集圧損の測定用治具にセットすることができなかった。

【0078】

【表1】

	平均粒径(μm)
タルク A	20
タルク B	45
カオリン	10
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	3
溶融シリカ A	25
溶融シリカ B	40
シリカ A	5
シリカ B	130
グラファイト	40
発泡済み発泡樹脂	50
未発泡発泡樹脂	15
PMMA	55
PET	50

【0079】

【表 2】

	コーゼライト化原料割合(重量%)					造孔剤割合(重量%)				
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	熔融シリカ	グラファイト	発泡済み発泡樹脂	未発泡発泡樹脂	PET
実施例 1	B:40	20	14	16		B:10		2		
実施例 2	B:40	20	14	16		A:10		2		
実施例 3	B:40	20	14	16		A:10	10	2		
実施例 4	B:40	20	14	16	A:10		10	2		
実施例 5	B:40	20	14	16		A:10		2.5		
実施例 6	A:39	19	14.5	16.5	B:11			2.5		
実施例 7	B:40	20	14	16		A:10	10	2.5		
実施例 8	B:40	20	14	16		A:10		3		
実施例 9	B:40	20	14	16	A:10		10	3		
実施例 10	B:40	20	14	16	A:10			3.5		
比較例 1	B:40	20	14	16		B:10	15		10	
比較例 2	B:40	20	14	16		A:10	20		10	5
比較例 3	B:40	20	14	16		A:10	25		15	10
比較例 4	B:40	20	14	16		A:10	25		25	10
比較例 5	B:40	20	14	16	B:10		20		10	5
比較例 6	A:39	19	14.5	16.5	B:11		20		10	5
比較例 7	B:40	20	14	16		B:10			2	
比較例 8	B:40	20	14	16	A:10		10	3.5		

【0080】

【表 3】

	気孔率 (%)	気孔径 (μm)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	隔壁表面 展開長さ比 L_r	$L_r - (0.3 \times \text{気孔率} / 100 + 0.91)$	ハワー・ス・トル 1.2次平均値 X	$X - (-33 \times \text{気孔率} / 100 + 28)$	捕集効率 (%)	捕集圧損 (kPa)
実施例 1	55.5	25.4	0.4	1.09	0.01	7.6	-2.1	90	9.8
実施例 2	55.7	20.4	0.4	1.09	0.01	7.2	-2.4	92	9.5
実施例 3	59.6	24.6	0.6	1.12	0.03	6.1	-2.2	90	8.9
実施例 4	60.5	16.0	0.4	1.10	0.01	4.1	-3.9	96	8.1
実施例 5	59.5	25.2	0.6	1.13	0.04	4.0	-4.4	90	8.0
実施例 6	59.1	34.6	0.7	1.14	0.05	7.7	-0.8	85	9.4
実施例 7	65.8	23.1	0.7	1.12	0.01	3.5	-2.8	91	7.1
実施例 8	65.8	23.9	0.8	1.13	0.02	3.1	-3.2	90	6.8
実施例 9	71.5	21.4	0.7	1.14	0.02	1.8	-2.6	93	6.2
実施例 10	72.0	21.8	0.8	1.15	0.02	1.5	-2.7	92	5.9
比較例 1	55.6	25.3	0.4	1.06	-0.02	11.4	1.7	87	12.1
比較例 2	59.4	21.7	0.5	1.07	-0.02	9.1	0.7	88	11.1
比較例 3	65.1	22.4	0.7	1.09	-0.02	8.0	1.5	88	9.5
比較例 4	70.9	22.6	0.8	1.09	-0.03	6.0	1.4	88	8.4
比較例 5	58.0	39.2	1.1	1.13	0.05	13.7	4.8	65	12.1
比較例 6	59.1	31.4	0.7	1.08	-0.01	11.8	3.3	79	11.4
比較例 7	44.4	18.6	0.3	1.02	-0.02	14.1	0.8	97	13.1
比較例 8	77.4	22.5	1.0	1.16	0.02	1.8	-0.7		

※ 比較例 8 は強度が著しく弱いため、捕集効率、捕集圧損測定のための測定治具にセットできなかった。

【0081】

【発明の効果】 以上、本発明によれば、スート等の捕集効率の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上させることができる多孔質ハニカムフィルターを提供することができる。このため、特に、ディーゼルパティキュレートフィルター等燃焼機関から排出される排ガス浄化手段として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 断層気孔率分布を測定する方法を示す隔壁の断面図である。

【図2】 図1に示す方法により求めた断層気孔率分布の一例を示すグラフである。

【図3】 図2に示す断層気孔率分布を各級数でフーリエ変換した結果を示すグラフである。

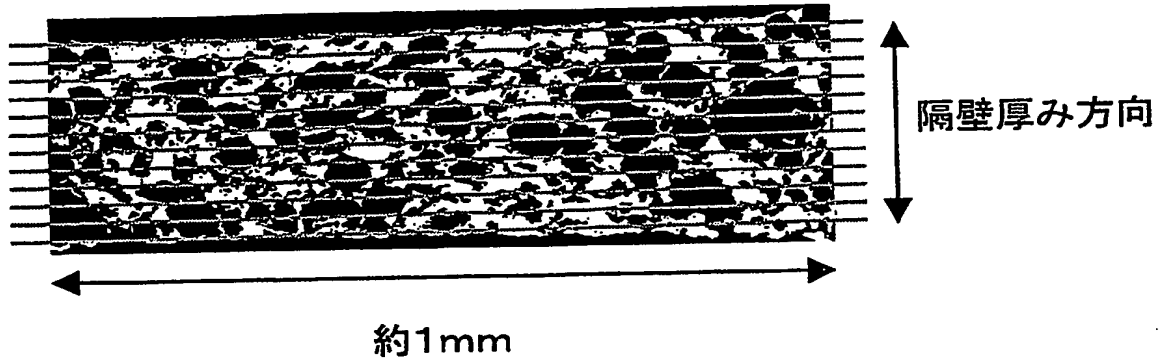
【図4】 各実施例及び比較例により、気孔率と展開長さ比との関係を示すグラフである。

【図5】 各実施例及び比較例により、気孔率と、一次成分振幅スペクトル（S）及び二次成分振幅スペクトル（F）の平均値（X）との関係を示すグラフである。

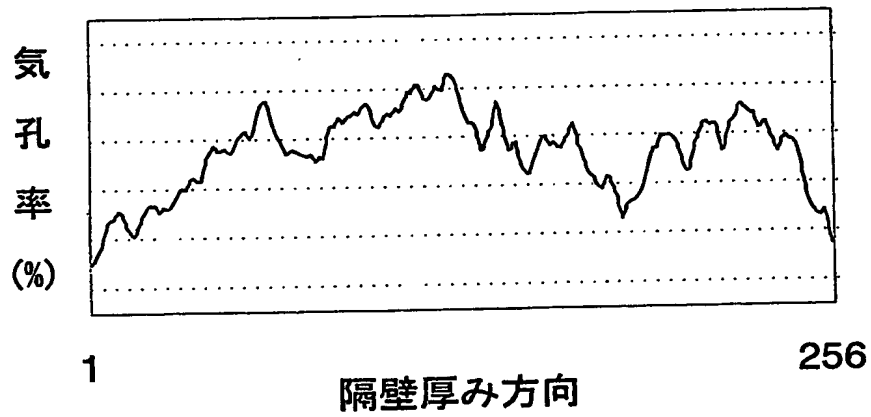
【図6】 各実施例及び比較例により、一次成分振幅スペクトル（S）及び二次成分振幅スペクトル（F）の平均値（X）と、スート捕集圧損との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

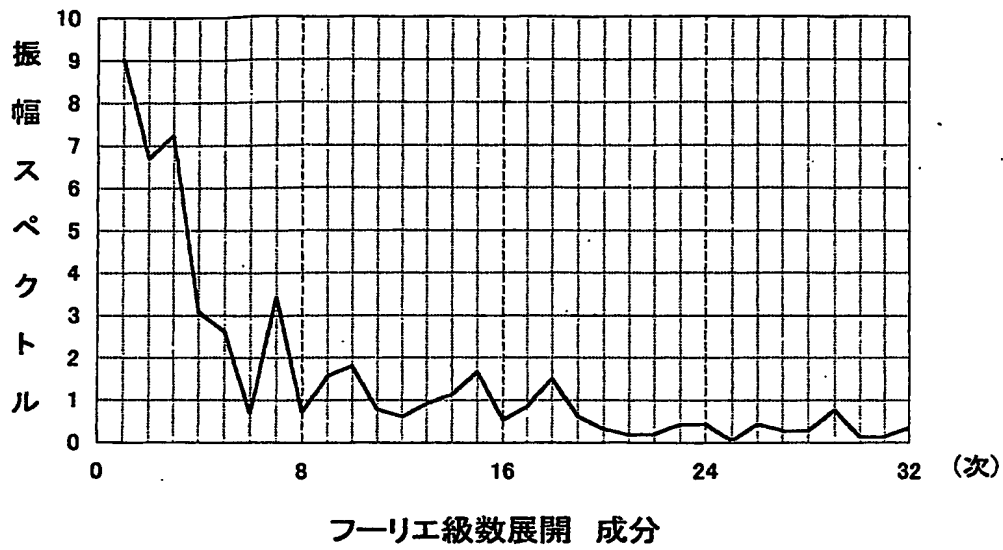
【図 1】



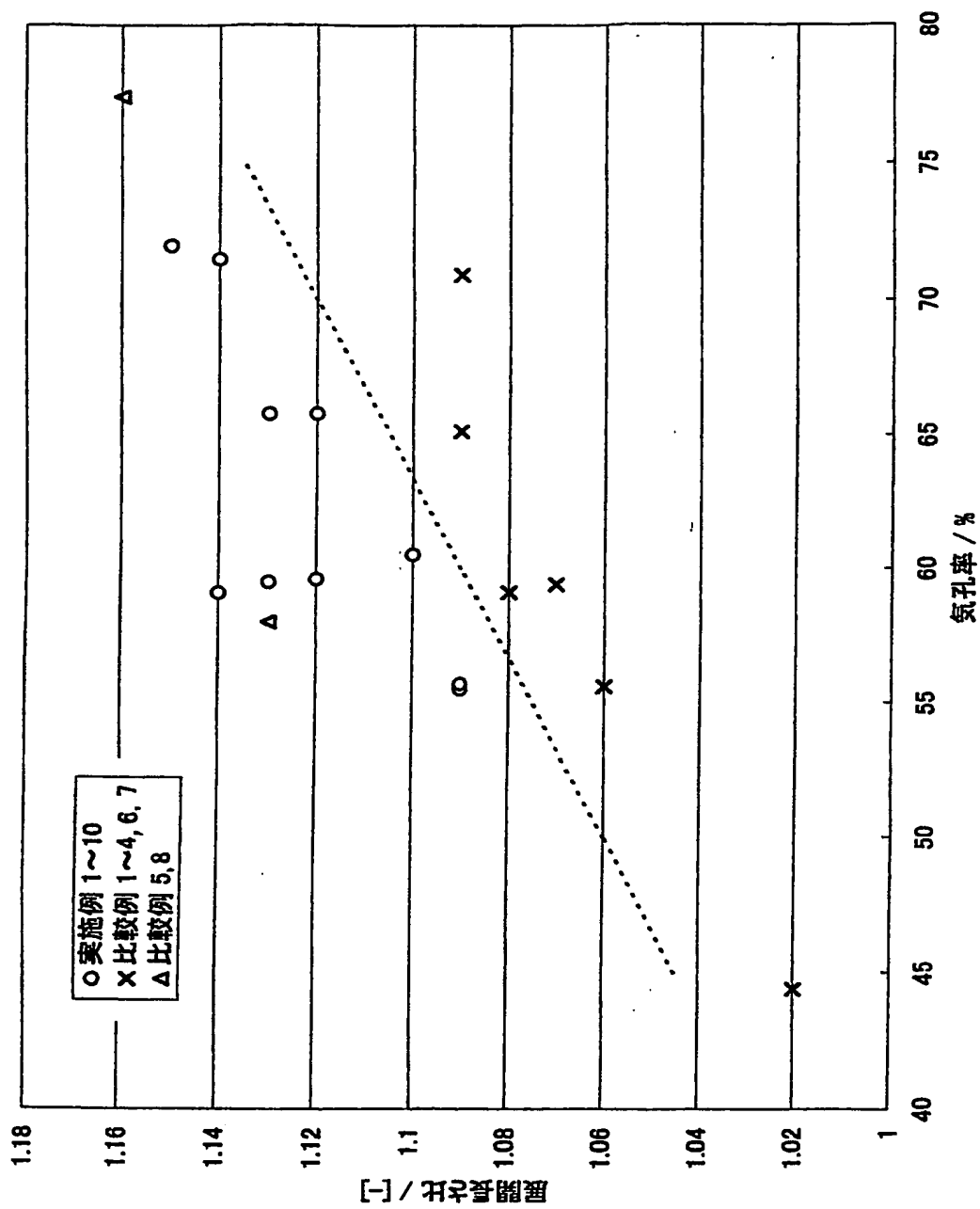
【図 2】



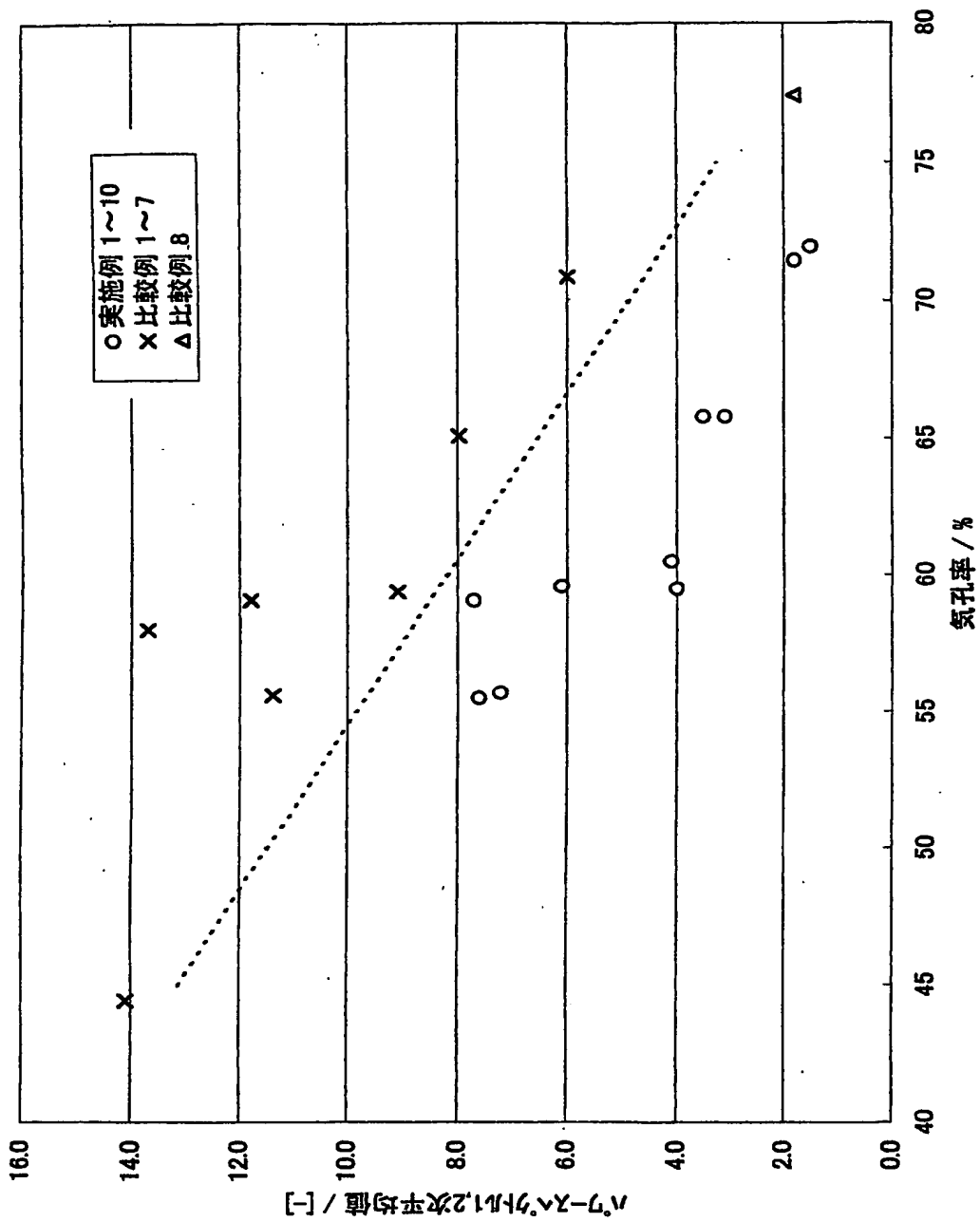
【図 3】



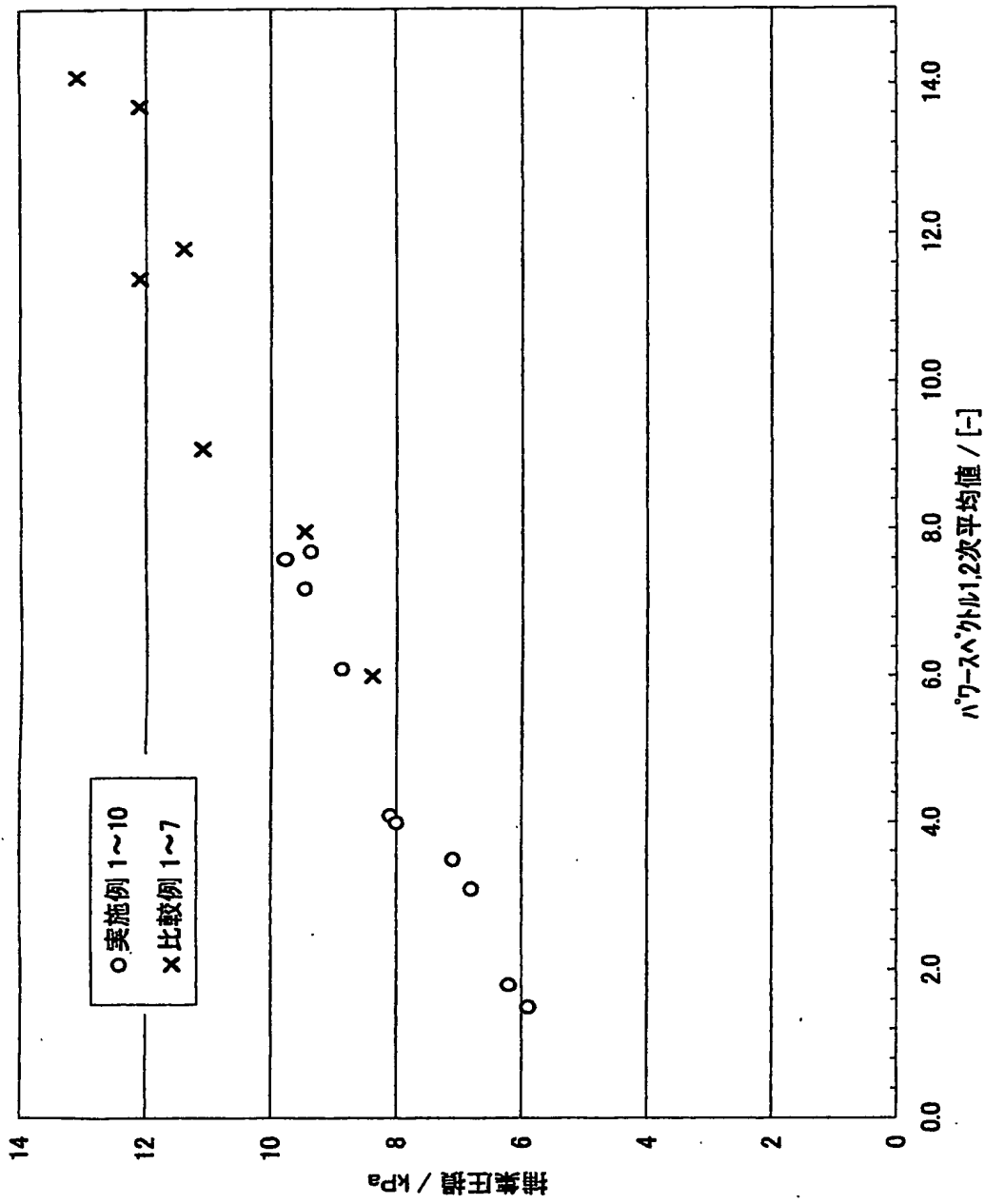
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スート等の捕集効率の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上させることができる多孔質ハニカムフィルターを提供する。

【解決手段】 コーディエライトを主成分とし、気孔率55～75%、平均気孔径15～35 μ mで、下記条件式(1)に示す気孔分布を有する多孔質セラミックスの隔壁を備える多孔質ハニカムフィルターとする。

【数1】

$$Lr > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

「上記条件式(1)中、 Lr は、平均展開長さ比を意味する。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/ccとした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社